日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-265655

[ST.10/C]:

[JP2002-265655]

出 願 人 Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

P2002-253

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C07C 51/265

【発明者】

【住所又は居所】

岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学

株式会社水島工場内

【氏名】

長尾 伸一

【発明者】

【住所又は居所】

岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学

株式会社水島工場内

【氏名】

葛原 幾多郎

【発明者】

【住所又は居所】

岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学

株式会社水島工場内

【氏名】

小川 博史

【特許出願人】

【識別番号】

000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】

100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】

永井 降

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

025737

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】トリメリット酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】プソイドクメンを酸化して、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒドを含む反応混合物を得る工程A、工程Aで得られた反応混合物から、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを分離する工程B、工程Bで分離されたジメチルベンジルアルコールを酸化し、該酸化反応で得られたジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドを工程Bに供給する工程C、および、工程Bで分離されたジメチル安息香酸および/またはジメチルベンズアルデヒドを酸化してトリメリット酸を得る工程Dを有することを特徴とするトリメリット酸の製造方法。

【請求項2】前記工程Aにおいて、溶媒として水を用い、反応系にジメチル 安息香酸を共存させることを特徴とする請求項1に記載のトリメリット酸の製造 方法。

【請求項3】プソイドクメンに対する溶媒の重量比が0.2~10の範囲である 請求項2に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項4】ジメチル安息香酸の量が、溶媒に対して、0.1~40重量%の範囲である請求項2または3に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項5】前記工程Aにおいて、触媒として少なくとも一種の重金属化合物を用い、反応温度が90~170℃の範囲であり、且つ反応圧力が0.1~2.0MpaGの範囲である請求項1~4のいずれかに記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項6】前記重金属がコバルトおよび/またはマンガンであり、触媒の使用量が、プソイドクメンに対する金属原子として0.01~2重量%の範囲である請求項5に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項7】前記工程Cにおいて、触媒として少なくとも一種の重金属化合物を用い、溶媒として芳香族炭化水素類を用い、反応温度を120~210℃の範囲とし、且つ反応圧力を0.1~2.0MPaGの範囲とすることを特徴とする請求項1に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項8】前記重金属がコバルト、マンガンおよび銅から選ばれた少なくとも1種であり、触媒使用量が、ジメチルベンジルアルコールに対する金属原子として、0.01~1重量%の範囲である請求項7に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項9】ジメチルベンジルアルコールに対する溶媒の重量比が、1~12 の範囲である請求項7に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項10】前記工程Dにおいて、触媒として少なくとも一種の重金属化合物、および臭素化合物を用い、溶媒として水および/または脂肪族カルボン酸を用いる請求項1~9のいずれかに記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項11】前記重金属がコバルトおよび/またはマンガンであり、全重金属使用量が、溶媒に対する金属原子として0.01~1重量%の範囲である請求項10に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項12】反応系内の全臭素濃度が、溶媒に対する臭素原子として、0. 1~4.0重量%の範囲である請求項10または11に記載のトリメリット酸の製造方法。

【請求項13】工程A、CおよびDを連続式にて行うことを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載のトリメリット酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はプソイドクメンならびにその酸化誘導体を液相酸化してトリメリット 酸を製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

酢酸溶媒中における臭素-遷移金属触媒を用いたp-キシレンの空気酸化による テレフタル酸製造は、多くの国において工業的に実施されている。芳香族炭化水 素を原料とした液相酸化反応では、芳香族ポリカルボン酸を得るために溶媒とし て酢酸を使用することが必須となっている。この溶媒である酢酸は、燃焼により ロスしてしまう。

プソイドクメンは、他のアルキル芳香族化合物と同様に重金属触媒存在下に空気酸化されてトリメリット酸が製造されるが、生成物であるトリメリット酸の二つのカルボキシル基がオルト構造のため、重金属と錯体を形成して触媒の活性を低下させるので、このような構造を持たないアルキル芳香族化合物に比して収率が低いとされている。

従来の製造方法として、はじめ臭化Coによる酸化を行い、ついでCo、Mn、臭化物を添加し、200℃以上で酸化を行うことによりトリメリット酸を生成させる方法がある(例えば、特許文献1参照。)。

また、水溶媒中にてポリアルキル置換芳香族アルデヒドまたはその酸化誘導体を分子状酸素によって酸化することによるトリメリット酸の製造方法もある(例えば、特許文献2あるいは特許文献3参照。)。

[0003]

【特許文献1】

米国特許3491144号明細書

【特許文献2】

特公昭58-2222号公報

【特許文献3】

特公平7-116097号公報

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

プソイドクメンの酸化によりトリメリット酸を製造すると、溶媒である酢酸が 燃焼によりロスしてしまうため、酢酸を使用しないトリメリット酸の製造方法が 要求されている。

また、水溶媒中にて酸化反応を行う場合、酸化原料であるポリアルキル置換芳香族アルデヒドが高価であるという欠点を有する。さらに、酢酸溶媒中にて酸化反応を行う場合、回分式にならざるを得ないこと等の問題がある。本発明は、安価なプソイドクメンから液相酸化によりトリメリット酸を製造するに際して、溶媒として酢酸を使用することなく、トリメリット酸を連続的に高収率で工業的に

製造する方法を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者らは、原料であるプソイドクメンを酸化する際に、特定の手順を踏んで段階的に酸化を行うことで、トリメリット酸が連続的に且つ高収率で得られることを見出し、本発明に到達した

[0006]

即ち本発明は、プソイドクメンを酸化して、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒドを含む反応混合物を得る工程A、工程Aで得られた反応混合物から、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを分離する工程B、工程Bで分離されたジメチルベンジルアルコールを酸化し、該酸化反応で得られたジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドを工程Bに供給する工程C、および、工程Bで分離されたジメチル安息香酸および/またはジメチルベンズアルデヒドを酸化してトリメリット酸を得る工程Dを有することを特徴とするトリメリット酸の製造方法に関するものである。

[0007]

【発明の実施の形態】

<工程A>

本発明で用いる酸化原料のプソイドクメンは、接触改質油又は熱分解油中のC9 留分に存在し、蒸留により分離された市販品を使用することが出来る。酸化原料中に、プソイドクメンの酸化中間体であるジメチルベンズアルデヒド(3,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド)ならびに、ジメチル安息香酸(3,4-ジメチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、2,5-ジメチル安息香酸)が含まれていても良い。

[0008]

本発明の工程Aでは、プソイドクメンを、分子状酸素にて液相酸化を行い、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒド

を含む反応混合物を得る。ここで、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒドは、3,4-、2,4-および2,5-の異性体の総称である(以下、特記しない限りは同様)。

この反応においては、水を溶媒として用いることが好ましく、この場合、プソイドクメンに対する溶媒の重量比(SR)は、0.2~10の範囲が好ましく、より好ましくは、1~5の範囲である。また、ジメチル安息香酸が反応系内に存在することが好ましく、この場合、ジメチル安息香酸は、溶媒に対して0.1~40重量%の範囲であることが好ましい。ここで、ジメチル安息香酸は、新規に供給してもよいし、後述の工程Bで分離されたものを循環使用してもよい。水を溶媒とし、ジメチル安息香酸を共存させた場合、工程Aでの目的物であるジメチルベンズアルデヒド、ならびにジメチル安息香酸の選択率が著しく向上する。

[0009]

本発明の工程Aでは、触媒として少なくとも一種以上の重金属化合物を用いることが好ましい。ここで、重金属としては、コバルト、マンガン、鉄、ジルコニウム、セリウム等が用いられるが、コバルトおよび/またはマンガンを用いることがより好ましい。これらの金属は、有機酸塩、ハロゲン化物等の化合物として使用できるが、特に酢酸塩として用いることが好ましい。触媒の使用量は、酸化原料であるプソイドクメンに対する金属原子として0.01~2重量%、好ましくは0.05~1重量%の範囲である。

[0010]

本発明の工程Aにおける液相酸化の反応温度は、90~170℃、好ましくは120~150℃の範囲である。反応圧力は、0.1~2.0MpaG、好ましくは0.2~1.2MPaG、より好ましくは0.4~0.8MPaGの範囲である。

[0011]

工程Aで得られた反応混合物を原料とすることにより、TMAを液相酸化によって製造することができるが、生成したジメチルベンジルアルコールや未反応のプソイドクメンが原料中に存在するとトリメリット酸の収率が低下するため、本発明においては、以下の工程B~Dを経由することが好ましい。

[0012]

<工程B>

本発明の工程Bにおいては、工程Aで得られた反応混合物から、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを分離する。該反応混合物には、主として、未反応プソイドクメン、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチルベンジルアルコール、水および触媒成分が含まれている。ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを分離する方法には制限はないが、例えば、プソイドクメン等の油相と、水相とに2相分離し、該油相を減圧蒸留することにより、プソイドクメン、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを主成分とする留分が得られる。ここで分離されたジメチル安息香酸ならびにジメチルベンズアルデヒドは、後述の工程Dにおいて酸化され、トリメリット酸に変換される。前記各留分には主成分以外の成分が含まれていてもよいが、工程Dに供給されるジメチル安息香酸あるいはジメチルベンズアルデヒドには、プソイドクメンあるいはジメチルベンジルアルコールが含まれていないことが好ましい。これらが含まれていると工程Dの反応に悪影響を及ぼす場合がある。

一方、工程Bで分離されたジメチルベンジルアルコールは、後述の工程Cにおいて酸化され、その酸化反応物を、工程Bを経由して工程Dに供給することによりトリメリット酸に有効に変換される。従って、本発明の方法によれば、ジメチルベンジルアルコールの影響無く、高収率でトリメリット酸を製造することができる。また、工程Bで分離されたプソイドクメンは、工程Aにおける原料として、あるいは、工程Cにおける溶媒として再利用することができる。

[0013]

<工程C>

本発明の工程Cでは、ジメチルベンジルアルコールを、分子状酸素にて液相酸化して、ジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドを含む反応混合物を得る。ジメチルベンジルアルコールを酸化させる際に、用いる溶媒は芳香族炭化水素類および/または水であり、好ましくはプソイドクメンおよび/または水、特に好ましくはプソイドクメンである。溶媒の使用量は、酸化原料(ジメチルベ

ンジルアルコール)に対する溶媒の重量比(SR)として、1~12、好ましくは、2~6の範囲である。溶媒としてプソイドクメンおよび/または水を使用すると、工程Cで得られた反応混合物を工程Bに供給する際に余分な分離工程を必要としないので好ましい。更に、工程Cの反応系にプソイドクメンが含まれていると、工程Cの目的物であるジメチルベンズアルデヒドおよびジメチル安息香酸の選択率が向上するので好ましい。

[0014]

本発明の工程Cでは、触媒として少なくとも一種以上の重金属化合物を用いることが好ましい。ここで、重金属としては、コバルト、マンガン、銅、鉄、ジルコニウム、セリウム等が用いられるが、コバルト、マンガンおよび/または銅を用いることがより好ましい。これらの金属は、有機酸塩、ハロゲン化物等の化合物として使用できるが、特に酢酸塩、ナフテン酸塩等の有機酸塩として用いることが好ましい。

触媒の使用量は、酸化原料であるジメチルベンジルアルコールに対する金属原子として0.01~1重量%、好ましくは0.02~0.5重量%の範囲である。

[0015]

本発明の工程Cにおいて、液相酸化の反応温度は、120~210℃、好ましくは15 0~180℃の範囲である。反応圧力は、0.0~2.0MPaG、好ましくは0.1~1.6MPaG、より好ましくは0.2~0.8MPaGの範囲である。

[0016]

工程Cで得られた反応混合物は、工程Bに供給され、工程Cで生成したジメチル安息香酸とジメチルベンズアルデヒドが分離される。工程Bで分離されたジメチル安息香酸とジメチルベンズアルデヒドは後述の工程Dに供給される。ここで、工程Cの反応混合物を工程Bに供給する方法には制限がない。例えば、工程Aの反応混合物に混合してもよいし、混合せずに直接、2相分離装置等の工程Bの各機器に供給してもよい。

[0017]

<工程D>

本発明の工程Dでは、ジメチル安息香酸および/またはジメチルベンズアルデ

ヒドを、分子状酸素にて液相酸化して、トリメリット酸を得る。用いる溶媒は水が最も好適であるが、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸と水の混合物等、他の溶媒も使用可能である。溶媒と酸化原料との重量比は、0.2:1~10:1、好ましくは、1:1~5:1の範囲である。

[0018]

本発明の工程Dでは、触媒として少なくとも一種以上の重金属化合物を用いることが好ましい。ここで、重金属としては、コバルト、マンガン、鉄、ジルコニウム、セリウム等が用いられるが、コバルトおよび/またはマンガンを用いることがより好ましい。これらの金属は、有機酸塩、ハロゲン化物等の化合物として使用できるが、特に酢酸塩、臭化物として用いることが好ましい。

更に、触媒として臭素化合物を用いることが特に好ましい。臭素化合物としては、例えば、臭化水素、臭化ナトリウムおよび臭化コバルト等の無機臭化物、テトラブロモエタン等の有機臭化物等が挙げられ、特に臭化水素、臭化コバルトおよび臭化マンガンが好ましい。

触媒の使用量は、溶媒に対する金属原子として0.01~1重量%、好ましくは0.0 5~0.8重量%の範囲である。また、反応系内の全臭素濃度は、溶媒に対する臭素原子として、0.1~4.0重量%、好ましくは0.5~2.5重量%の範囲である。

[0019]

本発明の工程Cにおいて、液相酸化の反応温度は、160~260℃、好ましくは18 0~240℃の範囲である。反応圧力は、0.5~5.0、好ましくは1.0~3.5MPaGの範囲 である。

[0020]

工程A、CおよびDの酸化反応には、酸素含有ガスを用いる。酸素含有ガスとしては、空気、酸素ガス、または酸素を窒素、アルゴン等の不活性ガスと混合したガスが挙げられるが、空気が工業的に最も有利である。

酸化反応器としては、攪拌槽や気泡塔などを用いることが出来るが、攪拌槽が 反応器内の攪拌を十分に行うことができ好ましい。反応の形式としては回分式、 半回分式または連続式のいずれでもよいが、連続式がより好適である。

反応器からの排ガス中の酸素濃度は0.1~8容量%、好ましくは1~5容量%の範

囲である。反応器には、還流冷却器を設け、排ガスに同伴される多量の溶媒および酸化反応で生成する水を凝縮させることが好ましい。凝縮した溶媒および水は通常反応器に還流されるが、反応器内の水分濃度を調整するために、その一部を反応系外に抜き出すことも行われる。

[0021]

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の 実施例により何ら制限されるものではない。

[0022]

(実施例1)

<工程A>

反応器として、還流冷却管付きのガス排出管、ガス吹き込み管および攪拌機を有する2Lのチタン製オートクレーブを使用した。反応器に原料としてプソイドクメンを331g/hで、また、2,4-ジメチル安息香酸を55g/hで、および溶媒として水を342g/hで供給した。触媒として酢酸コバルト4水塩を溶媒に対し、コバルト濃度500ppmとなるように添加し、窒素雰囲気下で昇温し、120℃において、0.4MPaGで空気を導入し滞留時間50分にて連続反応を行った。

得られた反応混合物を分析した結果、反応したプソイドクメンに対する、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒドの収率の合計は81.7モル%であった。結果を表1に示す。

<工程B>

上記反応で得られた反応混合物を、静置して水相とプソイドクメンを含む油相に分離し、この油相を200torrで、理論段8段相当の蒸留塔で減圧蒸留を行いプソイドクメンを分離した。その後、プソイドクメン分離後の油相を、20torrで、理論段15段相当の蒸留塔で減圧蒸留を行い、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを主成分とする留分を分離した。

<工程C>

上記と同じ反応器に原料として分離したジメチルベンジルアルコールを200g/h

で、および溶媒としてプソイドクメンを800g/hで供給した。触媒としてナフテン酸マンガンとナフテン酸銅を、溶媒に対し、マンガン濃度200ppm、銅濃度50ppmとなるように添加し、窒素雰囲気下で昇温し、170℃において、0.4MPaGで空気を導入し滞留時間120分にて連続反応を行った。

反応生成物を分析した結果、反応したジメチルベンジルアルコールに対する、 ジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドの収率の合計は96.3モル%で あった。結果を表1に示す。

この反応で得られた反応混合物を、上記工程Bにおけるプソイドクメンを含む油相に添加した。

<工程D>

還流冷却管付きのガス排出管、ガス吹き込み管および攪拌機を有する2Lのジルコニウム製オートクレーブに原料として、上記工程Bで分離されたジメチル安息香酸を50g/hで、ジメチルベンズアルデヒドを10g/hで、および溶媒として水を230g/hで供給した。触媒として臭化マンガン4水塩、臭化水素を溶媒に対し、マンガン濃度0.43%、臭素濃度2.4%となるように添加し、窒素雰囲気下で昇温し、220℃において、3.3MPaGで空気を導入し滞留時間90分にて連続反応を行った。得られた反応生成物を分析して、原料として供給したジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドの合計に対するトリメリット酸収率を求めた。結果を表1に示す。

[0023]

(実施例2)

実施例1の工程Aにおいて、ジメチル安息香酸の供給量を165g/hとした以外は 実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0024]

(実施例3)

実施例1の工程Cにおいて、ナフテン酸マンガンの代わりにナフテン酸コバルトを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0025]

(比較例1)

実施例1の工程Aにおいて、ジメチル安息香酸の供給量 ϵ 0g/hとした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0026]

(比較例2)

実施例1の工程Aにおいて、溶媒である水の供給量を0g/hとした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0027]

(比較例3)

実施例1の工程Cにおいて、溶媒であるプソイドクメンの供給量を0g/hとした 以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0028]

表1における略号は、各々以下の通りである。

PCM: プソイドクメン

DMBA: ジメチル安息香酸

DBAL: ジメチルベンズアルデヒド

DMBALc:ジメチルベンジルアルコール

TMA:トリメリット酸

[0029]

【表1】

実施例・比較例	実-1	実-2	実-3	比-1	比-2	比一3
工程A						
PCM(モル%)	12.5	12.1	12.5	13.2	98.5	12.5
DMBA(モル%)	1.5	4.8	1.5	0.0	1.5	1.5
水(モル%)	86.0	83.1	86.0	86.8	0.0	86.0
触媒種	Co	Co	Co	Co	Co	Co
DMBA+DBAL+DMBALc	81.7	80.2	81.7	65.4	73.1	81.7
収率(モル%)						
(反応した PCM 基準)						
工程C						
DMBALc(モル%)	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	100.0
PCM(モル%)	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	0.0
触媒種	Mn+Cu	Mn+Cu	Co+Cu	Mn+Cu	Mn+Cu	Mn+Cu
DMBA+DBAL 収率(モル%)	96.3	96.3	90.3	96.3	96.3	65.9
(反応した DMBALc基準)						
工程D						
DMBA+DBAL (モル%)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
水(モル%)	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8
TMA 収率(モル%)	90.3	90.3	90.3	90.3	90.3	90.3
(供給 DMBA+DBAL 基準)					<u>.</u>	

[0030]

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明の方法により、原料プソイドクメンを段階的に液相酸化することにより、目的とするトリメリット酸が高収率で得られる。本発明は、安価なプソイドクメンの液相酸化を連続式で行うものであるから工業的に極めて優れた方法であり、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プソイドクメンから液相酸化によりトリメリット酸を製造するに際して、トリメリット酸を連続的に高収率で工業的に製造する方法を提供する。

【解決手段】プソイドクメンを酸化して、ジメチル安息香酸、ジメチルベンジルアルコールおよびジメチルベンズアルデヒドを含む反応混合物を得る工程A、工程Aで得られた反応混合物から、ジメチル安息香酸、ジメチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンジルアルコールのそれぞれを分離する工程B、工程Bで分離されたジメチルベンジルアルコールを酸化し、該酸化反応で得られたジメチル安息香酸およびジメチルベンズアルデヒドを工程Bに供給する工程C、および、工程Bで分離されたジメチル安息香酸および/またはジメチルベンズアルデヒドを酸化してトリメリット酸を得る工程Dを有することを特徴とするトリメリット酸の製造方法。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-265655

受付番号

50201361398

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 9月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 9月11日

出願人履歴情報

識別番号

[000004466]

1. 変更年月日

1994年 7月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社